

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10251662 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 09 . 98**

(51) Int. Cl

C10G 7/08
C07C 7/08
C07C 7/20
C07C 11/12
C07C 11/167
C07C 11/18

(21) Application number: **09078854**

(22) Date of filing: **13 . 03 . 97**

(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(72) Inventor: **UKITA KEIZO**
ONODERA YUKO
FUTAMURA SEIJI

(54) METHOD FOR PURIFYING CONJUGATED DIENE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for purifying conjugated dienes whereby the formation of polymers in an extractive distillation apparatus is inhibited and soiling in the apparatus, pipe clogging, lowering in heat efficiency, breaking at the joints of pipes, etc., are made hardly to occur.

SOLUTION: In a process for separating conjugated

dienes by the extractive distillation of a petroleum fraction contg. conjugated dienes with an extractive distillation tower, the oxygen concn. in the fraction and that in an extractant are measured; the wt. of oxygen inflow is calculated from the measured oxygen concns. and the amts. of the fraction and extractant supplied; and the amt. of a polymn. inhibitor (e.g. hydroxylamine) supplied to the tower is controlled in proportion to the oxygen inflow wt.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251662

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 G 7/08

C 1 0 G 7/08

C 0 7 C 7/08

C 0 7 C 7/08

7/20

7/20

11/12

11/12

11/167

11/167

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-78854

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月13日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 浮田 啓三

岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-1 日

本ゼオン株式会社水島支社内

(72) 発明者 小野寺 優子

岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-1 日

本ゼオン株式会社水島支社内

(72) 発明者 二村 誠治

東京都港区芝公園2-4-1 日本ゼオン

株式会社内

(54) 【発明の名称】 共役ジエン類の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 抽出蒸留装置内における重合体の生成を抑え；装置内の汚れ、配管詰まり、熱効率の低下、管などの接続部分の破損などが生じにくい共役ジエン類の精製方法を提供する。

【解決手段】 イソブレンを含有するC5石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、イソブレンを分離する工程において、石油留分中の酸素濃度と抽出溶媒中の酸素濃度とを測定し、抽出蒸留塔に供給する重合禁止剤の量を酸素濃度の各測定値と石油留分及び抽出溶媒の供給量とから酸素流入重量に換算し、この酸素流入重量の値に比例させて、ヒドロキシルアミンなどの重合禁止剤の供給量を御する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、

少なくとも前記石油留分中の酸素濃度を測定し、抽出蒸留塔に供給する重合禁止剤の量を前記酸素濃度に基づいて制御することを特徴とする共役ジエン類の精製方法。

【請求項2】 共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、

石油留分中の酸素濃度と抽出溶媒中の酸素濃度とを測定し、抽出蒸留塔に供給する重合禁止剤の量を前記石油留分中の酸素濃度と抽出溶媒中の酸素濃度との合計量に基づいて制御することを特徴とする共役ジエン類の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、共役ジエン類の精製方法に関するものであり、詳細には、石油留分から高純度のイソブレン、ブタジエンなどの共役ジエン類を精製する際に、精製装置内部における重合体の生成を抑え、蒸留塔の汚れを防止し、配管詰まりや、熱効率の低下などを防止できる、共役ジエン類の精製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】1、3-ブタジエン、イソブレン、クロブレンなどの共役ジエン類は液相、気相の両相において偶発的に多孔質不溶性の重合体、いわゆるポップコーン重合体を生じしやすい。特に、工業的蒸留においては、適当な操作温度、高い単量体純度、気相と液相との共存、水分の混入及び鉄錆の存在などポップコーン重合を起こしやすい諸条件がそろっている。

【0003】このポップコーン重合体が生じはじめると、これを核として指數的に増殖し、装置内を急速に閉塞させてしまう。また、この重合体は、すべての既知溶剤に不溶で、加熱しても溶融しない強靱な重合体である。この重合体を除去するには、機械的手段によりクリーニングするほか良い方法がなく、このクリーニングのためには装置を一時停止する必要があつて、経済的な不利は免れない。しかも、機械的なクリーニングでは重合体の除去が完全には行えないので操業を再開すると、除去しきれなかった微量の重合体を核として再び増殖が始まることになる。

【0004】そこで、共役ジエン類を含有する石油留分の蒸留装置内での重合を防止するために、ジ低級アルキルヒドロキシルアミンの存在下に蒸留するC5炭化水素の蒸留方法が提案されている（特開昭50-112304号公報）。この方法によりイソブレンの蒸留時にポップコーン重合体の発生が抑えられることが開示されている。

【0005】また、イソブレンやブタジエンの精製方法として特公昭47-41323号や特公昭45-19682号等には共役ジエン炭化水素を抽出蒸留する方法が開示されており、その際、抽出溶媒に重合防止剤あるいは重合連鎖移動剤を添加することができると開示されている。

【0006】さらに、特開昭56-81526号には、フルフラール及びフルフラール縮合体とを抽出溶媒中に存在させて抽出蒸留する方法が開示されている。

10 【0007】しかし、共役ジエン類の抽出蒸留において、抽出溶媒に重合防止剤や、フルフラールを添加するだけの従来の方法では、クリーニング後の装置内での重合体の生起及び汚れの発生が、新しい抽出溶媒を使用している間は、比較的に防止されているのであるが、抽出蒸留を長期間にわたって行い続けると、次第に防止効果が薄れてくるようになり、長期間の連続運転後には、装置内は多量の汚れで配管つまりなどを起こしやすい状況になる。

【0008】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、抽出蒸留装置内における重合体の生成を抑え、装置内の汚れ、配管詰まりや、熱効率の低下などが生じにくい共役ジエン類の精製方法を提供することにある。抽出溶媒は、経済性を考慮して一般に、一度使用した後、回収精製し循環使用されている。本発明者らは、抽出溶媒の長期間の循環使用によって抽出溶媒にどのように影響を与えるか検討した結果、長期間の循環使用で抽出溶媒中に重合反応の開始に寄与するラジカルが発生しやすい状況になり、このラジカルにより予期せぬ重合が生じ、装置内を汚すことを発見した。そこで、本発明者らは、前記目的を達成するために、抽出溶媒中のラジカルの発生の原因を検討した結果、共役ジエン類の抽出蒸留において、共役ジエン類を含有する石油留分中の酸素濃度を測定し、抽出蒸留塔に供給する重合禁止剤の量を前記酸素濃度に基づいて制御することによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0009】

40 【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(1) 共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、少なくとも前記石油留分中の酸素濃度を測定し、抽出蒸留塔に供給する重合禁止剤の量を前記酸素濃度に基づいて制御することを特徴とする共役ジエン類の精製方法が提供される。

【0010】本発明の好適な態様として以下の精製方法が提供される。

50 (2) 共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、石油留分中の酸素濃度と抽出溶媒中の酸素濃度

とを測定し、抽出蒸留塔に供給する重合禁止剤の量を前記石油留分中の酸素濃度と抽出溶媒中の酸素濃度との合計量に基づいて制御することを特徴とする共役ジエン類の精製方法。

(3) 抽出溶媒がアミド化合物であることを特徴とする前記(1)又は(2)の方法。

【0011】(4) アミド化合物がジメチルホルムアミドであることを特徴とする前記(3)の方法。

(5) 抽出溶媒に複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドを含ませてなるものである前記(1)～(4)の方法。

(6) 複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドがフルフラールである前記(1)～(5)の方法。

【0012】(7) 抽出溶媒中にさらに複素環式アルデヒドの重縮合体又は芳香族アルデヒドの重縮合体を抽出溶媒基準で0.5～10重量%存在させる前記(1)～(6)の方法。

(8) 抽出溶媒中の、複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドと、それらの重縮合体との合計量が1～10重量%である前記(7)の方法。

(9) 複素環式アルデヒドの重縮合体又は芳香族アルデヒドの重縮合体がフルフラール重縮合体である前記(7)～(8)の方法。

【0013】(10) 重合禁止剤が、連鎖移動反応により重合禁止または抑制するものである前記(1)～(9)の方法。

(11) 重合禁止剤がジ低級アルキルヒドロキシルアミンである前記(1)～(10)の方法。

(12) 重合禁止剤を塔頂部凝縮器の入口から連続添加する前記(1)～(11)の方法。

【0014】(13) 共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔の中間部の留分供給段から、抽出溶媒を留分供給段よりも上段に設けられた抽出溶媒供給段から、及びジ低級アルキルヒドロキシルアミンを抽出溶媒供給段よりも上段に設けられた禁止剤供給段から抽出蒸留塔に供給してすることを特徴とする前記(1)～(12)の方法。

【0015】(14) 共役ジエン類を含有する石油留分が、イソブレンを含有するC5留分である前記(1)～(13)の方法。

(15) 石油留分中の酸素濃度を石油留分供給段で測定する前記(1)～(14)の方法。

(16) 抽出溶媒中の酸素濃度を抽出溶媒供給段で測定する前記(2)～(15)の方法

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の共役ジエン類の精製方法は、少なくとも石油留分中の酸素濃度を測定し、その酸

素濃度に基づいて抽出蒸留塔に供給する重合禁止剤の量を制御するものである。

【0017】本発明で使用する石油留分は、共役ジエン類を含有するものである。該石油留分は、通常、ナフサをクラッキングし、エチレン、プロピレンなどのC2及びC3炭化水素を分離して得られるC4留分またはC5留分である。本発明においては、特に、イソブレンを含有するC5留分に好適に用いられる。共役ジエン類を含有する石油留分は、通常、抽出蒸留塔の中間段（以下、石油留分供給段ということがある。）に供給される。

【0018】本発明で使用する抽出溶媒は、共役ジエン類を溶解抽出することができるものである。具体的には、アセトン、水、メチルエチルケトン、ジオキサン、イソブレンサイクリックサルホン、アセトニトリル、アルコール、グリコール、N-メチルローラダミン、N-エチルコハク酸イミド、N-メチルピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ヒドロキシルエチルピロリドン、N-メチル-5-メチルピロリドン、フルフラール、2-ヘプテノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトン酢酸アミド、モルホリン、N-ホルミルモルホリン、N-メチルモルホリン-3-オン、スルホラン、メチルカルビトール、テトラヒドロフラン、アニリン、N-メチルオキサゾリドン、N-メチルイミダゾール、N、N'-ジメチルイミダゾリン-2-オン、1-オキソ-1-メチルフォスホリン、メチルシアノアセテート、エチルアセトアセテート、エチルアセテート、マロン酸ジメチルエステル、プロピレンカーボネート、メチルカービトール、トリエチルホスフェート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。これらのうち、アミド化合物、特にジメチルホルムアミドが好適である。

【0019】これら溶媒は単独で、または2以上を組み合わせ使用することができる。抽出蒸留装置の汚れを防止するために抽出溶媒に複素環式アルデヒドまたは芳香族アルデヒドを添加して使用するのが好ましい。

【0020】本発明に使用する複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒドは、複素環を持つアルデヒド、又はベンゼン環を持つアルデヒドである。複素環式アルデヒドとしては、フルフラール、5-メチルフルフラール、5-(ヒドロキシメチル)フルフラール；チオフェンカルバルデヒド；ニコチンアルデヒド、ピリドキサール、などが挙げられる。これらの内フルフラールが好適である。

【0021】芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、クミンアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ジンナムアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが挙げられる。これらの内ベンズアルデヒドが好適である。

【0022】複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒドの量は、抽出溶媒供給段における抽出溶媒に対して、通常、0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%である。

【0023】また、抽出蒸留装置の汚れを防止するために、抽出溶媒にモノエタノールアミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンまたはエチレンジアミンを添加したものや；抽出溶媒と複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒドとの併用溶媒に複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒド重縮合体などのタールを添加して用いる。特に抽出溶媒と複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒドとの併用溶媒に複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒド重縮合体などのタールを添加して用いることが好ましい。

【0024】複素環式アルデヒド重縮合体又は芳香族アルデヒド重縮合体の量は、抽出溶媒供給段における抽出溶媒に対して、通常、0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%である。該重縮合体が多くなりすぎると抽出効率が低下傾向になり、少なすぎると、ジメチルホルムアミド中の複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒドが多量に消費され不経済である。

【0025】抽出溶媒の量は、共役ジエン類を含有する石油留分100重量部に対して、通常、100~1000重量部、好ましくは200~800重量部である。抽出溶媒は、石油留分供給段よりも、通常、上段の位置に設けられた抽出溶媒供給段から抽出蒸留塔に供給される。

【0026】本発明で使用する重合禁止剤は、共役ジエン類の重合を防止できるものである。具体的には、安定ラジカルによるラジカルの捕捉により重合禁止または抑制するものとして、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1, 3, 5-トリフェニルフェルダジル、2, 6-ジ-*t*-ブチル- α -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-オキソ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデン-p-トリルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン-1-オキシル、N-(3-N-オキシアニリノ-1, 3-ジメチルブチリデン)-アニリンオキシド、2-(2-シアノプロピル)-フェルダジル；

【0027】連鎖移動反応により重合禁止または抑制するものとしては、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、メチルエチルヒドロキシルアミン、ジプロピルヒドロキシルアミン、ジブチルヒドロキシルアミン、ジペンチルヒドロキシルアミンのごとき活性なNH結合を有するもの；ヒドロキノ、*t*-ブチルカタコールのごときフェノール性OH結合をもつもの；ジチオベンゾイルジスルフィド、*p*, *p'*-ジトリルトリスルフィド、*p*, *p'*-ジトリルテトラスルフィド、ジベンジルテトラスルフィド、テトラエチルチウラムジ

スルフィド；

【0028】付加反応により重合禁止または抑制するものとしては、酸素、硫黄、アントラセン、1, 2-ベンズアントラセン、テトラセン、クロラニル；*p*-ベンゾキノ、2, 6-ジクロルベンゾキノ、2, 5-ジクロルベンゾキノのごとき、ベンゾキノ誘導体、フリフルデンマロノニトリル、トリニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼンのごときニトロ化合物；ニトロソベンゼン、2-メチル-2-ニトロプロパンのごときニトロソ化合物；さらに、塩化第二鉄、臭化第二鉄のごとき金属塩などが挙げられる。

【0029】これら重合禁止剤のうち、連鎖移動反応により重合禁止または抑制するもの、特にジ低級アルキルヒドロキシルアミン、具体的にはジエチルヒドロキシルアミンが好ましい。

【0030】重合禁止剤を抽出蒸留塔に供給する位置は、たとえば、留分フィード段の手前、抽出溶媒フィード段の手前、抽出溶媒フィード段よりも上段の抽出蒸留塔の側部、抽出蒸留塔頂部のコンデンサーの入口、あるいは出口が挙げられる。これらのうち、塔頂部凝縮器の入口に設けるのが、凝縮器内での重合体の生成を抑えることができるとともに、セパレーター後の次工程においても重合体の生成を抑えることができるので好ましい。

【0031】重合禁止剤の供給量は、少なくとも石油留分中の酸素濃度に基づいて制御する。石油留分中の酸素濃度の測定方法は、特に限定されず、石油留分供給段へと繋がるフィードラインから留分を抜き出して測定しても良いし、該ライン中に測定装置を埋設して常時測定してもよい。

【0032】酸素濃度に基づく重合禁止剤の供給量の制御は、通常、フィードフォワード制御で行う。制御アルゴリズムは特に限定されない。通常は、酸素濃度に対する比例値で制御する比例制御アルゴリズムが簡便であるために好適に使用される。

【0033】本発明において、比例制御を用いる場合、酸素濃度の測定値と石油留分の供給量とから、酸素流入重量に換算し、この酸素流入重量に対して、通常、1~5倍、好ましくは1.5~3倍の重量の重合禁止剤を供給するように制御する。

【0034】本発明においては、前記石油留分中の酸素濃度の測定に加えて、抽出蒸留塔に供給される（抽出溶媒供給段における）抽出溶媒中の酸素濃度を測定することが好ましい。抽出溶媒中の酸素濃度の測定方法は特に限定されず、例えば、抽出溶媒供給段へと繋がるフィードラインから抽出溶媒を抜き出して測定しても良いし、該ライン中に測定装置を埋設して常時測定してもよい。抽出蒸留塔に流入する成分の主なものは石油留分と抽出溶媒であるので、これら二つの酸素濃度を測定することによって、抽出蒸留塔内の酸素濃度の実体を正確に把握できる。石油留分と抽出溶媒の酸素濃度を測定した場合

は、両酸素濃度の測定値と、石油留分及び抽出溶媒の供給量とから、各酸素流入重量を換算し、その酸素流入重量の合計量に基づいて前記重合禁止剤の供給量を制御することが好ましい。制御方法は、前記石油留分の酸素濃度に基づく重合禁止剤の供給量の制御と同様の方法で行うことができる。

【0035】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0036】（酸素濃度の測定方法）石油留分または抽出溶媒を抜き出し、ガスクロマトグラフで、酸素濃度を測定した。

【0037】実施例1

図1に示すイソブレンを含有するC5留分精製装置を用いて、実験を行った。

（第一抽出蒸留）C5留分をシクロペンタンの二量化反応器に供給し、二量化反応器から抜き出した留分を前蒸留塔に供給して1, 3-ペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどを除き、次いで管1を経て第一抽出蒸留塔Aの中間段に供給し、フルフラールを1%、フルフラール縮合体1.5%を含有するジメチルホルムアミド（以下、単に抽出溶媒ということがある。）を管2を経て第一抽出蒸留塔Aに供給した。この第一抽出蒸留塔頂部には凝縮器5が設けられ、一部は管6を経て還流され、残部は管7を経てペンタンやペンテンなどの留出物が取り出された。底部8から取り出された缶出物は第一放散塔Bの中間段へ供給し、抽出溶媒を第一放散塔Bの底部14から回収した。

【0038】第一放散塔頂部から取り出された留出物の一部を管12を経て第一放散塔へ還流し、残部を管13を経て第一蒸留塔Cの中間段に供給し、底部22から1, 3-ペンタジエンやジシクロペンタジエンが取り出された。

【0039】（第二抽出蒸留）第一蒸留塔頂部から取り出された留出物（イソブレン約93%含有する石油留分）を管21を経て第二抽出蒸留塔Dの中間段に供給した。また、フルフラールを1%、フルフラール縮合体1.5%を含有するジメチルホルムアミドを管23を経て第二抽出蒸留塔に供給した。管21及び管23からそれぞれ石油留分及び抽出溶媒を抜き出し、6時間ごとに酸素濃度を測定した。これら酸素濃度とそれぞれの供給*

*量とから、酸素流入重量に換算し、それらの合計量を求めた。前記で測定した酸素濃度に基づく酸素流入重量の合計量の2倍に相当する重量のジエチルヒドロキシルアミンを、凝縮器26の入口の前に、管60を経て連続的に供給した。第二抽出蒸留塔底部から取り出された留出物を、第二放散塔Eの中間段に供給し、その底部から取り出された缶出物を管36を経て第三放散塔Fの中間段に供給し、第三放散塔底部から管42を経て抽出溶媒を回収し循環させた。第二放散塔頂部の管34及び第三放散塔頂部の管39からはアセチレン類やジエン酸などが取り出された。

【0040】第二抽出蒸留塔頂部から取り出された留出物（イソブレン約99%含有）を管28を経て第二蒸留塔Hの中間段に供給し、第二蒸留塔Hの頂部から管48を経てブチン-2などを取り出し、底部からは管49を経て高純度のイソブレンを取り出した。

【0041】この精製方法で1年間連続運転した。配管、抽出蒸留塔、還流器、蒸留缶などの精製装置各部におけるポップコーン重合体やゴム状重合体の生成が極小であり、汚れがほとんどなかった。

【0042】比較例1

実施例1において、抽出溶媒供給段において、抽出溶媒にジエチルヒドロキシルアミン20ppmを一定量供給した他は実施例1と同様にしてC5留分の精製を行った。この精製方法で1年間連続運転した場合、精製装置各部、特に凝縮器26、管27、管28、第二蒸留塔H、管29および第二放散塔E内においてポップコーン重合体やゴム状重合体が多量に発生し、汚れが多量に発生していた。再沸器は6ヶ月目に重合体の生起により閉塞し分解掃除が必要になった。

【0043】

【発明の効果】本発明の精製方法で共役ジエン類を含有する石油留分の精製を行うと、ポップコーン重合体やゴム状重合体の生起が少なく、装置内が汚れず、配管詰まりがなく、凝縮器、再沸器などにおける熱効率が低下することがなく、クリーニングをしなくてもよい期間が長いので、長期間の連続操作が可能で経済的である。

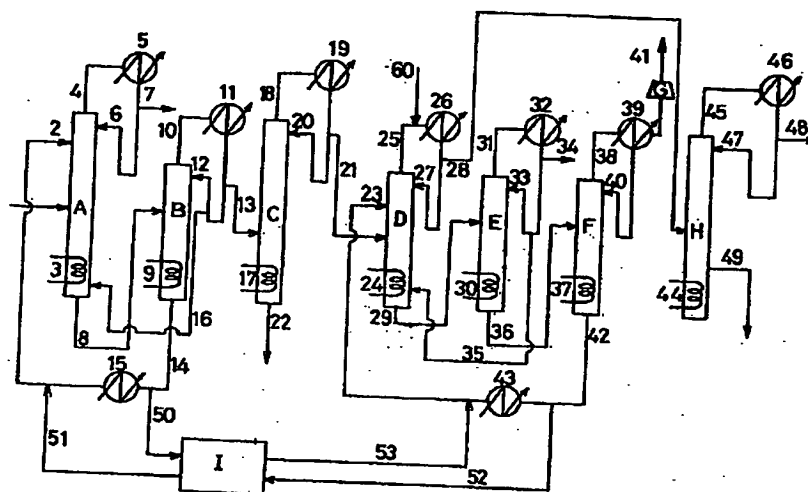
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で用いた精製装置の概念図。

【符号の説明】

60：ジエチルヒドロキシルアミンを供給するための管
D：第二抽出蒸留塔

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 0 7 C 11/18

識別記号

F I
C 0 7 C 11/18